Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in nichtwässrigen Lösungsmitteln

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Wilhelm Quisbrock

aus Bochum-Harpen.

Buchdruckerei Klambt, Hamm (Westf.)

1934.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in nichtwässrigen Lösungsmitteln

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Wilhelm Quisbrock

aus Bochum-Harpen.

Buchdruckerei Klambt, Hamm (Westf.)

Referent: Professor Dr. H. Ulich.
Korreferent: Professor Dr. P. Walden.

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 1934.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549215_0178

1. Einleitung

In vorliegender Arbeit wurden die Molekulargewichte einiger organischer Säuren, organisch-anorganischer Komplexverbindungen und Salze in nichtwässrigen Lösungsmitteln nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung bestimmt.

Ich bediente mich des Verfahrens von Richards[1]), der in wässrigen Lösungsmitteln sehr genaue Ergebnisse erhielt. Diese Methode ist in zwei Punkten grundsätzlich vorteilhafter als die von Beckmann: 1. Wird die Konzentration der Lösung nach der Ablesung der Gleichgewichtstemperatur bestimmt, indem aus der Umgebung der Thermometerkugel etwas Lösung zur Analyse entnommen wird; im Gegensatz hierzu benutzt Beckmann zur Berechnung des Molekulargewichtes die Anzahl der Gramme Substanz, die er vor dem Versuch in dem Lösungsmittel aufgelöst hat und läßt die auskristallisierte Menge Lösungsmittel unberücksichtigt. 2. Ist die Temperaturablesung bei der Methode von Richards genauer, da hier der tiefste Punkt auf der Skala abgelesen wird, während bei Beckmann aus der Temperaturkurve das Gleichgewicht ermittelt wird. In dieser Arbeit wurde versucht, ob dieses Verfahren auch in nichtwässrigen Lösungsmitteln anwendbar ist.

Die Messungen wurden folgendermaßen ausgeführt:

In einem Dewar-Becher wurde das Benzol teilweise zum Ausfrieren gebracht, nach Zugabe der Substanz die Gleichgewichtstemperatur gemessen, und die Zusammensetzung der Lösung durch Titration eines abpipettierten Teiles — in den verdünntesten Lösungen 20 ccm, sonst 10 ccm — bestimmt.

Als Lösungsmittel gebrauchte ich Benzol, das infolge seiner Gefrierpunktstemperatur (+ 6° C) und der guten Kristallbildung große Vorteile bietet. Ich ging jedoch noch einen Schritt weiter und benutzte bei einigen Messungen (Pikrate) Tetrachlorkohlenstoff (—23° C). Trotz der hierbei auftretenden Schwierigkeiten (siehe Seite 8) konnte bewiesen werden, daß die Methode von Richards auch in diesem Falle mit Erfolg benutzt werden kann.

[1]) Richards, Z. physik. Ch. 44, 563. 1903.

2. Beschreibung der Apparatur.

Die Apparatur, in der die Messungen ausgeführt wurden, setzte sich aus folgenden Bestandteilen zusammen:

1. Ein großer Dewar-Becher, der mit einem mehrfach durchbohrten Gummistopfen verschlossen war.
2. Ein Beckmannthermometer, das in $^1/_{100}^\circ$ eingeteilt war, so daß die $^1/_{1000}^\circ$ geschätzt werden konnten. Für genauere Messungen stand ein Spezial-Beckmann-Thermometer der Firma Siebert & Kühn mit P.T.R.-Schein zur Verfügung, es war in $^1/_{1000}^\circ$ geteilt, die $^1/_{10000}^\circ$ konnten geschätzt werden.
3. Ein zylindrisches Kühlgefäß mit Zu- und Ableitung für die Kühlflüssigkeit. Es tauchte in das Benzol ein. Zunächst wurde versucht, die Kristallisation mit einer Kühlschlange herbeizuführen. Dieses Verfahren bewährte sich aber nicht, da die Benzolkristalle auf der Kühlschlange festhafteten und nicht abgelöst werden konnten. Weil aber nach Möglichkeit sehr feine Kristalle erzeugt werden sollten, um sie in der Lösung leicht aufzuwirbeln und überallhin zu verteilen, damit die Gleichgewichtstemperatur konstant blieb, wurde das zylindrische Kühlgefäß gewählt, um das ein Metallschaber genau herumpaßte. Der Schaber aus Reinnickel war scharf gezahnt und wurde durch einen Motor herauf und herunter bewegt, so daß er die Kristalle von dem Kühlgefäß in der erforderlichen Feinheit abschabte. Während der Messung wurde der Schaber heraufgezogen, um das Benzol nicht zu berühren, damit ein möglichst geringer Wärmeaustausch stattfand.
4. Ein Handrührer, mit dem die Kristalle während der Messung aufgewirbelt wurden.
5. Zwei Glasröhren. Durch das eine Glasrohr wurde die Substanz zugegeben. Da meist wasserzersetzliche Präparate vorlagen, mußte der Apparat vollkommen luftdicht abgeschlossen sein, damit die Feuchtigkeit nicht eindringen konnte. Deshalb führte von dem Rohr aus ein Anschluß über die Trockenanlage zur Atmosphäre, damit während der Messung im Apparat ein Druckausgleich stattfinden konnte. Das andere Glasrohr diente zum

Einfüllen des Benzols und gleichzeitig zum Einführen der Pipette.

Der Schaber und der Rührer waren mit Quecksilberverschlüssen versehen, um auch hier die Luftfeuchtigkeit von der Lösung fernzuhalten.

3. Arbeitsweise.

a) Benzol.

In den Dewar-Becher wurden 400 ccm Benzol eingefüllt, bei Verwendung des genaueren Thermometers mußten 500 ccm genommen werden, da in diesem Falle die Ausmaße des Quecksilbergefäßes eine größere Menge Lösungsmittel erforderten. Zur Abkühlung des Benzols wurde durch das Kühlgefäß Methylalkohol von der Temperatur etwa -18° geleitet. Die Kristalle, die sich an dem Kühlgefäß festsetzten, wurden durch den Schaber entfernt. Nach Durchlauf der Kühlflüssigkeit wurde sie auf demselben Wege zurückgesaugt und neu gekühlt, so daß eine fortlaufende Erzeugung der Kristalle möglich war. Bei zu starker Abkühlung setzte sich der Schaber fest, dann wurde durch das Kühlgefäß Zimmerluft angesaugt, und die Kristalle lösten sich leicht ab. War die erforderliche Menge des Benzols ($^1/_4 - ^1/_3$ der Gesamtmenge) auskristallisiert, konnte mit der Messung begonnen werden Die Substanz wurde im allgemeinen ohne vorheriges Wägen eingefüllt. Durch den Handrührer wurden die Kristalle aufgewirbelt, so daß eine gute Vermengung mit der Lösung eintrat. Nach mehrmaligem Rühren stellte sich eine Gleichgewichtstemperatur ein; die Differenz zwischen dem Lösungsmittel und der Lösung wurde abgelesen. Nachdem sich die Kristalle abgesetzt hatten, wurden 20 ccm oder 10 ccm Lösung abpipettiert, und durch Titration der Substanzgehalt festgestellt.

Das Benzol „Kahlbaum pro analysi" war für diese Messungen nicht rein genug, da schon geringste Verunreinigungen genügten, um bei jeder Kristallerzeugung ein Abfallen der Gleichgewichtstemperatur zu erhalten. Das Benzol wurde, um es zu trocknen, über Phosphorpentoxyd und Natrium abdestilliert und über *Na* aufbewahrt. Dennoch trat bei der Kristallisation ein Gang ein, wie folgendes Beispiel zeigt:

ccm Benzol auskristallisiert	Einstellung des Beckmannthermometers
20	5,560°
40	5,559°
60	5,556°
80	5 554°
100	5,552°

Durch Ausfrieren des Benzols und nochmaliges Abdestillieren über *Na* wurde eine größere Reinheit erreicht. Es trat kein Gang der Gleichgewichtstemperatur mehr ein, sondern von Beginn bis zum Ende der Kristallerzeugung blieb die Temperatur innerhalb $^{2}/_{1000}°$ konstant.

Um bei den organisch-anorganischen Komplexverbindungen ein unnötiges Eintreten der Luftfeuchtigkeit zu vermeiden, wurde der Apparat nicht nach jeder Meßreihe, die 3 oder 4 Meßpunkte umfaßt, geöffnet, sondern die Lösung wurde herausgesaugt; dann wurde der Apparat mit Benzol ausgespült, um die noch vorhandenen Kristalle zu lösen. Der Apparat wurde danach zu einer neuen Messung verwandt. Bei dieser Arbeitsweise stellte es sich heraus, daß sich im Laufe der Messungen etwas *HCl* durch teilweise Zersetzung der Halogenide gebildet hatte. Beim Einfüllen des Benzols wurde nun das *HCl* von ihm aufgenommen. Deshalb wurde vor der Messung durch Titration des „reinen" Benzols der *HCl*-Gehalt bestimmt und bei den einzelnen gefundenen ccm in Abzug gebracht. Bei den in den Tabellen verzeichneten *a* sind die vorher bestimmten ccm schon abgezogen. Erst nach mehreren Meßreihen wurde der Apparat zur vollständigen Reinigung geöffnet.

b) Tetrachlorkohlenstoff.

Die Erzeugung der Tetrachlorkohlenstoffkristalle gelang nicht auf demselben Wege wie die des Benzols, da sie so fest hafteten, daß sie durch den Schaber vom Kühlgefäß nicht entfernt werden konnten. Wurde der feste Tetrachlorkohlenstoff durch Erwärmen vom Kühlgefäß abgetaut, so hatte die umgebende Flüssigkeit schon eine so hohe Temperatur daß die Kristalle infolge der geringen Schmelzwärme des Tetrachlorkohlenstoffes sofort in Lösung gingen. An Stelle des Kühlgefäßes, durch das mit fester Kohlensäure gekühltes Ligroin floß, wurde ein zylindrisches Messinggefäß genommen, in das

direkt feste Kohlensäure zum Abkühlen gebracht wurde. Die vollkommen erstarrte Flüssigkeit konnte durch teilweises Auftauen und Zerkleinern in einen Kristallbrei, in dem die Messungen ausgeführt wurden, übergeführt werden. Bei diesen Versuchen brauchte der Apparat nicht vollkommen dicht zu schließen, da keine wasserzersetzlichen Substanzen vorlagen, und bei der vorhandenen tiefen Temperatur die Luftfeuchtigkeit sich nicht mehr im Tetrachlorkohlenstoff lösen konnte.

4. Berechnung.

Die Molekulargewichte wurden berechnet nach der bekannten Formel:

$$p : M = \Delta : E \qquad (1)$$

Hierbei bedeutet:

p Gramme bezogen auf 1000 g Lösung.
M = gefundenes Molekulargewicht.
E = molare Gefrierpunktserniedrigung vom Benzol = 5,13[1]).
Beim Tetrachlorkohlenstoff = 29,8[2]).
Δ = gefundene Erniedrigung.

In dieser Formel ist p durch die Anzahl der bei der Titration verbrauchten ccm Titerlösung, durch Einsetzen der Dichte des Lösungsmittels und des theoretischen Molekulargewichtes zu berechnen.

Es gilt die Gleichung:

$$p = \frac{M \cdot a}{d \cdot 100} \qquad (2)$$

Hierin ist:

M_0 = theoretisches Aequivalentgewicht.
a = Anzahl ccm $^1/_{10}$ Normallösung, die auf 10 ccm Lösung verbraucht wurden.
d = Dichte des Benzols bei + 8° C = 0·891[3]).
Beim Tetrachlorkohlenstoff — 15° C = 1,66[3]).

Für die Dichte der Lösung wurde die Dichte des Benzols bei 8° C für die des CCl_4 bei — 15° eingetragen, da die Temperatur der Lösung in der Pipette den angegebenen Wert aufwies.

[1]) Landolt-Börnstein.
[2]) Beckmann Z. anorg. Ch. 67, 17. 1910.
[3]) Internat. Critical Tables.

Durch Einsetzen von Gleichung 2 in 1 lautet die Molekulargewichtsformel:

$$M \quad \frac{M_0 \, E}{d \cdot 100} \cdot \frac{a}{\Delta} \quad F \frac{a}{\Delta}$$

Der Faktor F bleibt für die gleiche Substanz immer derselbe.

Neben den Größen a, p, m, Δ, ist in den Tabellen noch als Maß für die Assoziation das Verhältnis M/M_0, für die Dissoziation M_0/M eingesetzt.

Die Titration der Pikrate wurde nach den Angaben von Eckwall[1]) titanometrisch durchgeführt. Die Lösung war so eingestellt, daß 1,68 mg Pi - 1 ccm $TiCl_3$ entsprachen.

5. Genauigkeit.

Wird angenommen, daß der Fehler $\pm$ $^1/_{1000}°$ beträgt, und daß die Titration auf einen Tropfen $^1/_{10}$ Normallösung genau ausgeführt werden kann, so würde sich der Fehler bei einer mittleren Konzentration, die einer Erniedrigung von 0,5° entspricht, auf etwa $\pm$ 1 % belaufen. Bei größeren Konzentrationen ist der Fehler geringer, bei kleineren größer. Bei absolut exakter Ausführung der Titration beliefe sich der Fehler auf $^1/_2$ %, mit dem genaueren Thermometer kann er sich noch mehr verringern — theoretisch auf den 6. Teil, da die Skala hier nur 1° umfaßt, bei dem gewöhnlichen Beckmann-Thermometer 6° —. Außerdem muß noch darauf hingewiesen werden, daß sich der Titrationsfehler bei den $SnCl_4$ — und $TiCl_4$ Verbindungen noch mehr verkleinert, weil nur der 4. Teil des gefundenen Titrationswertes, bei den Pikraten — durch Titration mit $TiCl_3$ — nur der 18. Teil in die Rechnung eingeht.

6. Messungen.

A. Organische Säuren.

Da die käuflichen Präparate für diese Messungen nicht rein genug waren, mußten sie umkristallisiert werden. Sie wurden aus Benzol in der von Ulich[2]) beschriebenen Apparatur gereinigt und umkristallisiert, da diese die Reinigung und Umkristallisation in einem Arbeitsgang unter Luftabschluß ermöglicht. Die Kahlbaum-Präparate: Pikrinsäure, Benzoesäure und

[1]) Eckwall und Ringbom, Acta Academiae Aboensis Mathematica et Physica 7/9 1933.
[2]) Ulich, Chem. Fabrik 4 278. 1931.

Phenylessigsäure sowie die Präparate der Firma Fraenkel und Landau: *o,m,p,*-Toluylsäure wurden auf diese Weise behandelt, dann bei erhöhter Temperatur in der Trockenpistole getrocknet.

Bei den Messungen wurde die Analyse der Pikrinsäure mit *n*/10 *NaOH*, die der anderen Säuren durch Titration mit *n*/10 $Ba(OH)_2$ ermittelt.

Tabelle 1. Pikrinsäure $C_6H_2(NO_2)_3OH$. M_0 229·05.

a	*p*	Δ	*M*	M/M_0
1·08	2·79	0·062	231	1·01
3·04	7·85	0·175	229	1·00
6·35	16·35	0·359	233	1·02
10·93	28·30	0·613	235	1·03
0·85	2·16	0·046	242	1·06
2·78	7·14	0·160	229	1·00
4·94	13·00	0·279	233	1·02
7·54	19·35	0·428	232	$1·01_5$

Tabelle 2 Benzoesäure C_6H_5 *COOH*. M_0 122·05.

a	*p*	Δ	*M*	M/M_0
4·43	6·06	0·139	221	1·84
20·34	27·89	0·614	233	1·91
33·20	45·47	0·982	238	1·95
4·34	5·94	0·136	224	1·84
9·61	13·18	0·296	228	1·87
15·62	21·39	0·475	231	1·89
22·01	30·19	0·669	231	1·89

Tabelle 3. Salicylsäure C_6H_4OH *COOH*. M_0 138·05.

a	*p*	Δ	*M*	M/M_0
1·04	1·61	0·040	207	1·50
1·70	2·64	0·057	237	1·72
1·70	2·64	0·057	237	1·72

Die Lösung mit $p = 2·64$ war gesättigt.

Tabelle 4. Phenylessigsäure $C_6H_4CH_3COOH$. $M_0 = 136{\cdot}06$.

a	p	Δ	M	M/M_0
2·42	3·69	0·075	252	1·86
5·78	8·82	0·181	250	1·84
9·48	14·47	0·298	250	1·84
13·04	19·92	0·408	250	1·84
2·85	4·35	0·090	248	1·82
5·78	8·82	0·181	250	1·84
10·42	15·90	0·327	250	1·84
14·58	22·28	0·456	251	$1{\cdot}84_5$

Tabelle 5. o—Toluylsäure $o-C_6H_4CH_3COOH$. M_0 136·06.

a	p	Δ	M	M/M_0
2·54	3·88	0·083	240	1·76
5·71	8·73	0·184	243	1·79
9·16	14·00	0·294	244	$1{\cdot}79_5$
12·03	18·35	0·380	248	1·82
3·99	6·09	0·131	238	1·75
9·97	15·20	0·314	248	1·82
15·25	23·28	0·480	249	1·83

Tabelle 6. m—Toluylsäure m—$C_6H_4CH_3COOH$. M_0 136·06.

a	p	Δ	M	M/M_0
1·91	2·92	0·063	237	1·75
3·73	5·76	0·123	240	$1{\cdot}76_5$
5·48	8·36	0·179	240	$1{\cdot}76_5$
7·19	10·97	0·236	239	1·76
2·31	3·57	0·076	237	1·75
5·38	8·22	0·176	239	1·76
9·99	15·27	0·323	242	1·78

Tabelle 7. p—Toluylsäure $p—C_6H_4CH_3COOH$. M_0 136·06.

a	p	Δ	M	M/M_0
1·80	2·85	0·058	243	1·79
3·49	5·33	0·111	246	1·81
2·07	3·62	0·076	244	$1·79_5$
3·54	5·29	0·112	247	1·82

B. Organisch-anorganische Halogenverbindungen.

Die Komplexverbindungen, die sämtlich schon beschrieben, wurden genau so hergestellt, wie sie in der Zeitschrift für physikal. Chemie[1]) angegeben sind. Die Abänderungen und neuen Beobachtungen bei den einzelnen Substanzen werden bei den betreffenden Verbindungen vermerkt. Die Analyse der Halogenkomplexverbindungen wurde auch hier durch Titration ausgeführt; es wurde die Vollhard'sche Methode angewandt. Das überschüssige Silbernitrat wurde durch Rhodanammonium zurücktitriert. Die pipettierte Lösung wurde in einen trockenen Normalschliffkolben gefüllt und mittels eines Zwischenstückes mit einem zweiten Normalschliffkolben, der mit Wasser gefüllt war, verbunden. Durch Drehen der Kolben wurde die Zersetzung ausgeführt, und dann das *Cl'* titriert.

a. Freie Halogenide.

Aluminiumbromid. $M_0 = 266·7$.

Das Aluminiumbromid (Kahlbaum) wurde in Schwefelkohlenstoff (Merck, für analytische Zwecke, von P_2O_5 abdestilliert) gelöst und in der beschriebenen Apparatur (s. o.) umkristallisiert. Ich erhielt ein weißes Präparat, das zur Messung genommen wurde.

Tabelle 8. $AlBr_3$.

a	p	Δ	M	M/M_0
2·79	8·36	0·089	482	1·81
4·11	12·28	0·128	493	1·85
2 15	6·43	0·069	478	1 79
3·24	9·68	0·102	487	1·83

[1]) Nespital, Z. f. physikal. Ch. (B) 16. 161 u. folg. 1932.

Aluminiumjodid. $M_0 = 407{\cdot}73$.

Aluminiumjodid wurde aus *Al*-Blech und Jod in Schwefelkohlenstofflösung hergestellt. In der Apparatur wurden *Al*-Blech und trockenes Jod in ungefähr 80 ccm Schwefelkohlenstoff erwärmt und nach mehreren Stunden filtriert. Nachdem die Hauptmenge Schwefelkohlenstoff abgedunstet war, wurde durch Abkühlen das AlJ_3 zum Auskristallisieren gebracht, auf dem Filter gesammelt und mit Ligroin gewaschen. Die Kristalle waren gelbbraun gefärbt.

Tabelle 9. AlJ_3.

a	p	Δ	M	M/M_0
1·37	6·26	0·051	630	1·55
2·61	11·95	0·096	639	1·57
1·68	7·67	0·062	635	1·56
2·80	12·84	0·102	644	1·58

b. Additionsverbindungen.

Aluminiumbromid-Aethyläther.

In der Apparatur wurde Aluminiumbromid mit Aether versetzt und gekühlt. War die stürmische Reaktion beendet, wurde noch etwas erwärmt. Die warme Lösung wurde filtriert und im Kältebade zur Kristallisation gebracht. Durch Zugabe von Ligroin und abermaliges Kippen des Apparates wurden die Kristalle auf dem Filter gesammelt und im langsamen Luftstrom getrocknet. Smp. 47°.

Tabelle 10. $AlBr_3 \cdot (C_2H_5)_2O$. $M_0 = 340{\cdot}8$.

a	p	Δ	M	M/M_0
1·86	7·12	0·098	372	1·09
4·18	16·00	0·216	380	1·12
1·38	5·26	0·073	370	1·08
2·31	8·82	0·120	377	1·11

Aluminiumchlorid-Aethyläther. $M_0 = 207{\cdot}35$.

Diese Verbindung wurde genau so hergestellt wie die Bromidverbindung. Wegen des niedrigen Schmelzpunktes mußte hier das ganze Rohr bis zur Filterplatte gekühlt werden, da sich sonst die Kristalle wieder lösten. Smp. 35°.

Tabelle 11. $AlCl_3 \cdot (C_2H_5)_2O$.

a	p	Δ	M	M/M_0
4·10	9·54	0·191	256	1·23
8·04	18·70	0·369	260	1·26
11·40	26·55	0·519	262	1·26
1·69	3·94	0·071	284	1·37
3·73	8·67	0·186	242	1·17
5·75	13·40	0·280	245	1·18

Aluminiumchlorid-Benzophenon. $M_0 = 315{\cdot}43$.

Im Apparat wurde Benzophenon (Kahlbaum) mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff erwärmt. Die heiße Lösung wurde filtriert, und nach einiger Zeit fielen die Kristalle aus. Die schwachgelben Kristalle wurden auf dem Filter gesammelt und getrocknet. Smp. 129°.

Tabelle 12. $AlCl_3(C_6H_5)_2CO$.

a	p	Δ	M	M/M_0
2·23	7·90	0·111	365	1·16
3·00	10·63	0·148	368	1·17
1·11	3·92	0·056	359	1·14
1·4	5·09	0·072	363	1·15

Aluminiumchlorid-Nitrobenzol. $M_0 = 256{\cdot}41$.

Zur Darstellung der Verbindung wurde $AlCl_3$ mit $C_6H_5NO_2$ (fraktioniert destilliert) in Schwefelkohlenstoff erwärmt, bis die Umsetzung beendet war. Die Lösung wurde filtriert und im Kältebade (— 20°) abgekühlt. Die ausfallenden Kristalle wurden auf dem Filter gesammelt, mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und mit der Heizmanschette getrocknet. Smp. 90°.

Tabelle 13. $AlCl_3 \cdot C_6H_5NO_2$.

a	p	Δ	M	M/M_0
2·11	6·08	0·115	271	1·06
5·37	15·45	0·280	283	1·10
5·96	17·12	0·304	289	1·13
1·68	4·93	0·092	270	1·05
2·41	6·93	0·130	273	1·07
5·74	16·48	0·297	285	1·11

Berylliumchlorid-Aethyläther. $M_0 = 228{\cdot}10$.

Im Apparat wurde $BeCl_2$ in der äquivalenten Menge Aether gelöst, um ein unnötiges Abdestillieren des überschüssigen Aethers zu vermeiden. Die Additionsverbindung wurde im Kältebade durch Zugabe von Benzol gefällt und im schwachen Luftstrom getrocknet. Smp. 44°.

Tabelle 14. $BeCl_2(C_2H_5)_2O$.

a	p	Δ	M	M/M_0
2·29	5·86	0·122	247	1·08
4·17	10·68	0·218	251	1·10
1·79	4·57	0·098	239	1·05
4·48	11·48	0·229	257	1·13

Bortrichlorid-Propionitril. $M_0 = 172{\cdot}25$.

In Benzol wurde Bortrichlorid mit Propionitril zusammengegeben. Beim Zusammenbringen der äquivalenten Mengen tritt keine Gallerte auf, sondern durch Zugabe von Petroläther und Abkühlen im Kältebade wurden die Kristalle erhalten. Sie wurden abfiltriert und im schwachen Luftstrom mit der Heizmanschette getrocknet. Smp. 142°.

Tabelle 15. $BCl_3 \cdot C_2H_5CN$.

a	p	Δ	M	M/M_0
1·49	2·87	0·078	189	1·10
2·16	4·16	0·109	196	1·14
1·31	2·54	0·069	188	1·09
1·88	3·64	0·097	192	1·12

Bortrichlorid-Aethyläther. $M_0 = 191{\cdot}28$.

Zur Herstellung dieser Verbindung wurde Aether (Kahlbaum, von Natrium abdestilliert und über Natrium aufbewahrt), der durch eine Eis-Kochsalzmischung gekühlt wurde, mit BCl_3, das in Benzol gelöst war, zusammengegeben und gelinde erwärmt. Die Verbindung wurde durch Abkühlen im Kältebade und Zugabe von Ligroin auskristallisiert und filtriert. Wegen der leichten Zersetzlichkeit mußte diese Verbindung sofort gemessen werden.

Tabelle 16. $BCl_3 \cdot (C_2H_5)_2O$.

a	p	Δ	M	M/M_0
1·29	2·77	0·071	200	1·05
1·74	3·73	0·094	204	1·07
1·15	2·46	0·064	197	1·03
1·48	3·16	0·080	203	1·06

c. Zinntetrachloridverbindungen.

Die Zinntetrachloridverbindungen sind bei Ulich, Hertel und Nespital schon beschrieben worden[1]).

Acetonverbindung. $M_0 = 376{\cdot}6$.

Die beiden Komponenten Zinntetrachlorid und Aceton wurden in Benzol in der Apparatur zusammengegeben und durch Abkühlen im Kältebade zur Kristallisation gebracht. Nachdem die Kristalle auf der Filterplatte gesammelt waren, wurden sie durch einen schwachen Luftstrom getrocknet. Die Analyse ergab die theoretischen Werte.

Tabelle 17. $SnCl_4 \cdot 2\,(CH_3)_2CO$.

a	p	Δ	M	M/M_0
1·60	6·76	0·126	218	1·61
4·51	19·10	0·249	312	1·21
8·44	35·60	0·385	377	0·99
1·46	6·17	0·120	210	1·79
4·02	17·05	0·230	301	1·25
7·42	31·30	0·363	352	1·07

Benzonitrilverbindung. $M_0 = 466{\cdot}6$.

Diese Verbindung wurde ebenfalls in benzolischer Lösung hergestellt. Zu Zinntetrachlorid wurde Benzonitril gegeben; im Kältebade fielen die Kristalle aus, die filtriert und getrocknet wurden. Smp. 114°.

[1]) Ulich, Hertel, Nespital, Z. f. physik. Ch. (B) 17, 27 u. folg. 1932.

Tabelle 18. $SnCl_4 \cdot 2\,C_6H_5CN$.

a	p	Δ	M	M/M_0
1·446	7·57	0·198	196	2·38
1·714	8·98	0·209	220	2·12
1·961	10·27	0·219	235	1·98
1·140	5·97	0·173	177	2·64
1·410	7·38	0·195	194	2·40
1·721	9·01	0·195	237	1·96
4·315	22·60	0·428	254	1·84
7·99	41·80	0·758	284	1·64
1·75	9·17	0·198	237	1·96
3·89	20·40	0·414	252	1·85
6·09	31·90	0·587	278	1·76

Aethylätherverbindung. $M_0 = 408 \cdot 7$.

Zu Aether wurde tropfenweise Zinntetrachlorid hinzugesetzt. Die Kristalle wurden abgekühlt, und aus Benzol umkristallisiert. Smp. 96°.

Tabelle 19. $SnCl_4 \cdot 2(C_2H_5)_2O$.

a	p	Δ	M	M/M_0
0·826	3·80	0·083	234	1·75
3·030	13·90	0·296	240	1·70
5·551	25·38	0·504	259	1·58
0·800	3·65	0·081	231	1·77
1·700	7·81	0·169	237	1·73
3·141	14·40	0·272	271	1·51

Propionitrilverbindung. $M_0 = 370 \cdot 6$.

Auch diese Verbindung wurde in benzolischer Lösung hergestellt. Durch Zusammengeben der beiden Komponenten und Abkühlen fielen die Kristalle aus. Sie wurden filtriert und im schwachen Luftstrom getrocknet. Smp. 92°.

Tabelle 20. $SnCl_4 \cdot 2\,C_2H_5CN$.

a	p	Δ	M	M/M_0
1·17	8·90	0·275	166	2·24
4·62	19.20	0·515	191	1·94
9·55	39 70	0·802	254	1·46
0·802	3·34	0·118	161	2·30
1·63	7·25	0·228	163	2·27
2·47	10·30	0·295	179	2·07

d. Titantetrachloridverbindungen.

Auch die Titantetrachloridverbindungen sind bei Ulich, Hertel und Nespital beschrieben worden[1]).

Monopropionitrilverbindung. $M_0 = 244.8$.

In der Apparatur wurden die beiden Komponenten in Benzol zusammengegeben, und zwar war $TiCl_4$ im Ueberschuß vorhanden. Durch Abkühlen fiel die Verbindung kristallin aus. Smp. 106°.

Tabelle 21. $TiCl_4 \cdot C_2H_5CN$.

a	p	Δ	M	M/M_0
0·67	1·84	0·054	175	1·40
0·99	2·72	0·076	183	1·33
1·24	3·41	0·092	189	1·29
1·18	3·24	0·090	185	1·32
1 64	4·51	0·114	203	1·20

Nitrobenzolverbindung. $M_0 = 312{\cdot}7$.

Reines Nitrobenzol (Kahlbaum, destilliert) wurde in Benzol mit $TiCl_4$ zusammengegeben. Nach einigem Erwärmen wurde durch Abkühlen im Kältebade die Verbindung kristallin erhalten.

---

[1]) Ulich, Hertel, Nespital, Z. f. physik. Ch. (B) 17, 27 u. folg. 1932.

Tabelle 22. $TiCl_4 \cdot C_6H_5NO_2$.

a	p	Δ	M	M/M_0
0·65	2·28	0.079	148	2·11
0·88	3·09	0·113	152	2·06
1·49	5·25	0·170	158	1·98
0·49	1·73	0·060	147	2·13
0·86	3·03	0·104	150	2·08
1·09	3·82	0·126	155	2·02

Dipropionitrilverbindung. $M_0 = 299{\cdot}8$.

In benzolischer Lösung wurden Titantetrachlorid und Propionitril im äquivalenten Verhältnis zusammengegeben. Die erhaltene Verbindung kristallisierte durch Abkühlen aus. Smp. 112°.

Tabelle 23. $TiCl_4 \cdot 2\,C_2H_5CN$.

a	p	Δ	M	M/M_0
0·50	1·67	0·060	143	2·09
0·99	3·31	0·114	149	2·01
0·68	2·28	0·081	144	2·08
1·15	3·86	0·130	153	1·97

C. Salze.

a. Messungen in Benzol.

Silberperchlorat[1]). $M_0 = 207{\cdot}34$.

Zur Darstellung des Silberperchlorates ging ich vom Silberoxyd aus. Silbernitrat wurde mit Natriumhydroxyd in wäßriger Lösung bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Um es rein zu bekommen, wurde das ausfallende Silberoxyd mehrmals dekantiert. Die Aufschwemmung des Oxydes wurde mit 40% wäßriger Perchlorsäure (Kahlbaum, zur Analyse) bis zur neutralen Reaktion versetzt. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft und mehrere Male filtriert, um das sich ausscheidende Silberoxyd zu entfernen. War die Lösung vollkommen klar, wurde sie zur Trockene eingedampft und im Trockenschrank stufenweise — zuerst einige Stunden bei 80° C., dann mehrere Stunden bei 100° C. und zuletzt bei 200° C. — erhitzt. Das Salz wurde aus Toluol umkristallisiert. Bei den Messungen wurde auch hier wie bei den Halogenverbindungen die Analyse durch Titration nach Volhard ermittelt.

[1]) Walden u. Birr, Z. f. physik. Ch. (A) 144, 290. 1929.

Tabelle 24. $AgClO_4$.

a	p	Δ	M	M/M_0
0·651	1·53	0·0142	547	2·64
1·700	3·95	0·0368	551	2·66
3·741	8·70	0·0765	583	2·81

Tetra-iso-amylammoniumjodid[1]). $M_0 = 425{\cdot}3$.

Im Bombenrohr wurden 8 Stunden bei 170—150° C. Tri-iso-amylamin und iso-Amyljodid in wenig iso-Amylalkohol (5 ccm) erhitzt. Durch Zugabe von Aether (getrocknet über *Na*) kristallisierte ein Gemisch von Tri- und Tetra-iso-amylammoniumjodid aus. Um nun das Gemisch zu trennen, wurde durch Alkali das Tri-iso-amylammoniumjodid zerstört, und durch Wasserdampfdestillation das Tri-iso-amylamin entfernt. Das Tetra-iso-amylammoniumjodid wurde mit Alkohol extrahiert, aus Aether-Alkohol umkristallisiert und im Vakuum bei erhöhter Temperatur getrocknet.

Smp. 132°.

Tabelle 25. $(iso\text{-}C_5H_{11})_4NJ$.

a	p	Δ	M	M/M_0
0·30	1·43	0·000	∞	—
0·61	2·91	0·002	7470	17·5
0·38	1·81	0·0012	7500	17·7
0·75	3·58	0·0023	7920	18·6

Die zweite Meßreihe wurde mit dem genaueren Thermometer ausgeführt.

Di-iso-amylammoniumpikrat[2]). $M_0 = 386{\cdot}24$.

In benzolischer Lösung wurde Di-iso-amylamin mit Pikrinsäure versetzt und zur Trockene eingedampft. Das Produkt wurde durch Kristallisation aus Wasser gereinigt. Das Salz fiel aus der heißen Lösung durch schnelles Abkühlen im Kältebade und starkes Rühren fein kristallin aus. Die Verbindung wurde im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Smp. 94°.

---

[1]) Walden u. Birr, Z. f. physik. Ch. (A) 160, 59. 1932.
[2]) Walden, Ulich, Birr, Z. f. physik. Ch. 130. (Cohen Festband) S. 504 u. folg. 1927.

Tabelle 26. $(i\text{-}C_5H_{11})_2NH_2[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$.

a	p	Δ	M	M/M_0
9·83	3·13	0·030	535	1·39
17·70	5·63	0·047	613	1·59
34·00	10·82	0·081	685	1·78
7·69	2·45	0·0235	533	1·38
29·36	9·34	0·0697	684	1·77

Die zweite Meßreihe wurde mit dem genaueren Thermometer gemessen.

Tri-iso-amylammoniumpikrat $M_0 = 456{\cdot}32$.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde Tri-iso-amylamin zu Pikrinsäure in Benzol gegeben. Das Benzol wurde abgedampft und durch Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff-Petroläther wurde die Verbindung rein erhalten. In der Trockenpistole wurde das Salz getrocknet. Smp. 124°.

Tabelle 27. $(i\text{-}C_5H_{11})_3NH[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$.

a	p	Δ	M	M/M_0
10·2	3·84	0·022	894	1·96
22·6	8·48	0·048	906	1 98
10·25	3·85	0·022	898	1·97
22·6	8·48	0·048	906	1·98
9·14	3·44	0·0192	920	2·01
11·05	4·15	0·0204	930	2·03

Die Lösung $p = 8{\cdot}48$ war gesättigt.

Die dritte Meßreihe wurde mit dem genaueren Thermometer ausgeführt.

Tetra-iso-amylammoniumpikrat. $M_0 = 526\ 4$.

Die Verbindung wurde über das Jodid (die Darstellung desselben s. d.) hergestellt. Aus dem Jodid wurde die Ammoniumbase mit frisch dargestelltem Ag_2O gewonnen. Um nun das Salz zu erhalten, wurde die Base mit Pikrinsäure neutralisiert, durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Aether-Alkohol erhielt ich eine ziemlich reine Verbindung, die zur vollständigen Reinigung noch aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert wurde. Das Salz wurde im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Smp. 87°.

Tabelle 28. $(i\text{-}C_5H_{11})_4N[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$.

a	p	Δ	M	M/M_0
6·31	2·73	0·0000	∞	—
8·38	3·62	0·0000	∞	—
13·00	5·63	0·0012	24070	46
7·54	3·26	0·0000	∞	—
8·58	3·71	0·0000	∞	—
12·82	5·56	0·0010	28500	54

Bei beiden Meßreihen wurde das genauere Thermometer genommen.

b. Messungen einiger Pikrate in Tetrachlorkohlenstoff.

Di-iso-amylammoniumpikrat. M_0 = 386·24.

Tabelle 29. $(i\text{-}C_5H_{11})_2NH_2[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$.

a	p	Δ	M	M/M_0
2·97	0·507	0·0000	∞	—
3·56	0·608	0·0000	∞	—
3·63	0·620	0·0000	∞	—

Bei einer Erniedrigung von 0,001° würde das MG das ca. 47fache des theoretischen MG sein.

Tri-iso-amylammoniumpikrat. $M_0 = 456{\cdot}32$.

Tabelle 30. $(i\text{-}C_5H_{11})_3NH[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$.

a	p	Δ	M	M/M_0
2·10	0·424	0·014	908	2·00
3·00	0·605	0·019	940	2·06
3·80	0·767	0·024	949	2·08
2·74	0·554	0·018	918	2·01
4·20	0·848	0·026	961	2·10

Tetra-iso-amylammoniumpikrat. $M_0 = 526{\cdot}4$.

Tabelle 31. $(i\text{-}C_5H_{11})_4N[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$.

a	p	Δ	M	M/M_0
2·40	0·558	0·000	∞	—
3·20	0·744	0·000	∞	—
3·90	0·907	0·000	∞	—

Bei einer Erniedrigung von 0,001° würde das MG das ca. 51fache des theoretischen sein.

7. Besprechung der Meßergebnisse.

Die hier vorliegenden Molekulargewichtsbestimmungen wurden in gefrierendem Benzol ausgeführt, neben Benzol wurden einige Salze noch in Tetrachlorkohlenstoff gemessen. Es sind dieses zwei Lösungsmittel mit niedriger Dielektrizitätskonstante und auch hier fand sich bei den Molekulargewichtsmessungen wieder der Satz bestätigt, daß die dissoziierende Kraft der Lösungsmittel mit ihrer Dielektrizitätskonstanten steigt, oder nach Walden[1]): „Je größer die DK einer Flüssigkeit ist, um so mehr vermag diese den gelösten Stoff in einfachere Molekeln aufzuspalten". Da die DK der gebrauchten Lösungsmittel sehr niedrig ist, mußte angenommen werden, daß die Aufspaltbarkeit der Molekeln nicht vollständig sein konnte, wie es die ermittelten Molekulargewichte in der Tat auch ergaben.

Im Abschnitt 1 wurden die Molekulargewichte (der Einfachheit halber soll im folgenden für Molekulargewicht MG eingesetzt werden) einiger Säuren bestimmt. Diese Messungen dienten hauptsächlich zur Prüfung der Methode und zum Vertrautwerden mit der Apparatur. Wie zu erwarten war, ergab die Pikrinsäure das einfache, während das MG der Benzoesäure und das der Phenylessigsäure höher lagen, sie erreichten aber noch nicht das zweifache. Das MG der Salicylsäure lag auch über dem einfachen Wert, aber doch wesentlich niedriger als das der Benzoe- und Phenylessigsäure.

Bei den Toluylsäuren sollte neben den Gewichtsbestimmungen auch der Einfluß der Stellung der CH_3-Gruppe fest-

[1]) Walden, Molekulargrößen von Elektrolyten, Dresden und Leipzig 1923.

gestellt werden. Wie aber die Messungen der *o*-, *m*-, *p*-Toluylsäure ergeben haben, ist die Stellung der CH_3-Gruppe fast einflußlos, denn innerhalb der gleichen Konzentrationsbereiche ist auch das MG der drei verschiedenen Säuren ungefähr gleich. Alle Toluylsäuren nähern sich dem zweifachen Wert.

Der zweite Abschnitt behandelte die Halogenide und deren Verbindungen. Wie schon Ulich[1]) festgestellt hat, liegt das MG des $AlBr_3$ in gefrierendem Benzol über dem einfachen Wert, ohne den doppelten zu erreichen. Auch meine Messungen bestätigen dieses, denn die von mir gefundenen MG liegen ebenfalls höher als die theoretischen, erreichen aber bei den hier angegebenen Konzentrationen nicht den zweifachen Wert. Zwar auch über dem einfachen Wert, aber doch wesentlich niedriger als das MG des $AlBr_3$ liegt das des AlJ_3. Beide *Al*-Halogenide bestehen also teils aus den einfachen, teils aus den doppelten Molekülen, das AlJ_3 ist aber erheblich weniger assoziiert als das $AlBr_3$.

Von Ulich[2]) sind auch die *Al*-Verbindungen untersucht worden und zwar wurden die MG $AlBr_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, $AlCl_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, $AlCl_3 \cdot O_2N(C_6H_5)$ bestimmt, auch diese stimmen mit meinen Werten überein, und zwar zeigen diese untersuchten Substanzen mit wachsender Konzentration eine mehr oder weniger starke Assoziation, bei größeren Verdünnungen streben sie dem theoretischen MG zu. Die ausgeführten Messungen an $BeCl_2 \cdot O(C_2H_5)_2$, $BCl_3 \cdot C_2H_5CN$ und an $BCl_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ ergaben, daß auch diese Verbindungen sämtlich in genügend hoher Verdünnung monomolekular existieren, aber mit steigender Konzentration, genau wie die *Al*-Verbindungen mehr oder minder zur Assoziation neigen Wie aus den Tabellen ersichtlich ist, liegen die Werte für die $BeCl_2$-Aether- und BCl_3-Aetherverbindung noch ziemlich nahe bei dem theoretischen MG, während sich die BCl_3-Propionitrilverbindung schneller dem zweifachen nähert. Wie Ulich[1]) in einigen Fällen nachgewiesen hat, findet die Assoziation auch beim doppelten MG keine Grenze, sondern bei genügend hoher Konzentration geht der Wert über das zweifache hinaus. Wie die Dipolmessungen ergeben haben, besitzen die untersuchten Substanzen sehr hohe Dipolmomente, es liegt Dipolassoziation vor.

---

[1]) Ulich, Z. f. angew. Ch. 44, 750. 1931.
[2]) Ulich, Z. f. physik. Ch. (Bodenstein Festband) 423. 1931.
und Nespital, Z. f. physik. Ch. (B) 16, 155, 1932.

Ulich, Hertel und Nespital[1]) wiesen schon auf das seltsame und unerwartete Verhalten der Zinn- und Titantetrachloridverbindungen hin. Um nun einen weiteren Aufschluß über diese Verbindungen zu erhalten, wurden hier mit der genaueren Methode MG-Bestimmungen ausgeführt, die in fast allen Fällen die von Ulich[1]) und seinen Mitarbeitern gefundenen Ergebnisse im wesentlichen bestätigen. Bei diesen Verbindungen ist nicht der Assoziations- sondern der Dissoziationsgrad, und

$$\text{zwar } \frac{M_0}{M} = \frac{th.\ \text{MG}}{gef.\ \text{MG}} \quad \text{berechnet.}$$

Wie aus den Werten ersichtlich ist, strebt die Verbindung $SnCl_4 \cdot 2(C_6H_5)CN$ in großer Verdünnung dem dreifachen Wert von $\frac{M_0}{M}$ zu und ist demnach vollständig in ihre Komponenten zerfallen; in den höheren Konzentrationen liegt der Wert ungefähr bei zwei. Die Messungen sind an zwei verschiedenen Präparaten ausgeführt worden. Der Schmelzpunkt und auch die Analyse beider Präparate stimmt mit den Angaben von Ulich[1]) und seinen Mitarbeitern überein, während die MG-Werte etwas voneinander abweichen. Wie die Messungen von $SnCl_4 \cdot 2(CH_3)_2CO$ ergaben, wird in den höheren Konzentrationen der einfache Wert erhalten, in großer Verdünnung dissoziiert die Verbindung und zerfällt in zwei Teile, dieses ist auch von Ulich[1]) und Mitautoren bestätigt worden.

Der Wert der $TiCl_4 \cdot 1$ Propionitrilverbindung liegt bei mir oberhalb des einfachen Wertes, nähert sich aber bei höheren Konzentrationen dem einfachen, während Ulich[1]) und seine Mitarbeiter bei diesen Messungen den einfachen Wert nicht überschritten haben, selbst in den größten Verdünnungen nicht. Die Analyse dieser Verbindung ergab den theoretischen Wert, ebenso stimmte auch der Schmelzpunkt mit den Angaben von Ulich überein. Vielleicht erklärt sich die Diskrepanz der MG-Werte durch geringe Spuren von Verunreinigung oder Luftfeuchtigkeit, die die Messungen so beeinflussen können. Daß der Monopropionitrilverbindung der einfache Wert zukommt, wird durch die Messungen der *Di*-Propionitrilverbindung wahrscheinlich gemacht, die sowohl in den größeren Verdünnungen als auch in den höheren Konzentrationen nahe beim zweifachen

[1]) Ulich, Hertel und Nespital, Z. f. physik. Ch. (B) 17, 21. 1932.

Wert liegen, würde die *Mono*-Verbindung sich dem zweifachen Werte nähern, dann müßte die *Di*-Verbindung in größerer Verdünnung nahe beim dreifachen liegen, was aber aus meiner Messung nicht hervorgeht.

Die Verbindung $TiCl_4 \cdot (C_6H_5)O_2N$ zerfällt vollständig in ihre Komponenten, und zwar liegen die Werte in großer Verdünnung wie auch in höherer Konzentration beim zweifachen Betrag.

Der letzte Abschnitt gibt die Molekulargewichte einiger Salze an, wie sie sich in gefrierendem Benzol und Tetrachlorkohlenstoff ermitteln ließen. Neben anderen ist es hauptsächlich Walden[1]) gewesen, der sich mit den MG-Bestimmungen von Salzen in Lösungsmitteln mit niedriger Dielektrizitätskonstante befaßt hat. Durch seine Arbeiten in verschiedenen Lösungsmitteln Cyclohexan, Benzol, Schwefelkohlenstoff, hauptsächlich durch Anwendung der ebullioskopischen Methode, fand Walden, daß nicht immer das normale, sondern oft das 5—10fache, ja noch mehr des theoretischen MG gefunden wurde. Teilweise verhielten sich diese Salze wie Kolloide, d. h. mittels der osmotischen Methoden konnten keine Effekte erzielt werden. Trotzdem lagen keine Kolloide vor, denn wie die Versuche mit dem Ultramikroskop von Zsigmondy-Siedentopf ergaben, ließen sich keine Teilchen wahrnehmen. Ferner wurden Fällungsversuche durchgeführt, die ebenfalls dafür sprachen, daß keine Kolloide vorlagen. Auch mittels der elektrischen Leitfähigkeit dieser Salze wurden nahezu dieselben absoluten Werte der molaren Leitfähigkeit sowohl für die wenig, als auch für die hochpolymerisierten Salze erhalten. Ulich und Birr[2]) schreiben über die Untersuchungen an starken Salzen folgendes: „Starke Salze zeigen bei Zunahme der elektrischen Kräfte eine immer weitergehende „Assoziation", die die Ionen nicht nur paarweise, sondern in immer größerer Zahl verbunden hält. Die osmotische Wirksamkeit geht daher immer mehr zurück. Wird dieser Vorgang nicht durch andere überdeckt, so kann die Assoziation so weit gehen, daß die Salze, obwohl nach wie vor in Ionen zerfallen, bei den MG-Bestimmungen nach den osmotischen Methoden hochpolymer erscheinen, ja sogar Kolloiden ähnlich überhaupt keine sicher meßbaren Effekte mehr geben. — Es

[1]) Walden, Molekulargrößen von Elektrolyten (l. c.).
[2]) Ulich und Birr, Z. f. angew. Ch. 41, 1141. 1928.

sind aber keine Kolloide, denn sie geben keinen Tyndaleffekt, auch stellt sich das Lösungsgleichgewicht leicht ein, ebenso laufen die chemischen Reaktionen sehr leicht und momentan ab " —

Wie im folgenden noch näher besprochen werden soll, stimmen die hier gefundenen Ergebnisse mit denen von Walden ungefähr überein. Es sollen hier die Messungen verschiedener Salze mit denen von Walden verglichen werden. Zunächst stelle ich die von Walden[1]) gefundenen MG von $(C_5H_{11})_4NJ$ in den verschiedenen Lösungsmitteln zusammen:

Lösungsmittel	M gefunden	Assoziation	Methode	DK
Phenol	343—473	0·81—1·11	kryosk.	9·68
Essigsäure	847—1458	2 —3·43	eb.	6·29
Diphenylamin	443—639	1·40—1·50	kryosk.	ca. 4
Chloroform	756—1040	2 —2·50	eb.	4·95
Methylenchlorid	647—967	1·5 —2·3	eb.	8·3
Naphthalin	774—2588	1·82—6·1	kryosk.	>2
Cyclohexan	Es tritt eine Erniedrigung des Siedepunktes ein.		eb.	2·1

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, steigt das MG mit sinkender DK an, bei den DK-Werten, die größer als 3 sind, werden MG erhalten, die höchstens das dreifache des theoretischen betragen. Beim Naphthalin (DK > 2) beträgt das MG schon das sechsfache. Beim Cyclohexan, das in seinem Verhalten ähnlich dem Benzol ist, wird statt einer Siedepunktserhöhung (eb.) eine Erniedrigung ($\Delta = -0{,}013°$) erhalten. Wie verhält sich nun $(C_5H_{11})_4NJ$ in Benzol? (DK = 2·26) Walden[1]) fand ebullioskopisch keine Erhöhung des Siedepunktes, sondern wie beim Cyclohexan trat im Gegenteil Erniedrigung ein. Kryoskopisch ergaben die hier vorliegenden Messungen den 17—18fachen Wert des theoretischen Molekulargewichtes. Es muß angenommen werden, daß dies der Minimalwert des MG ist, denn trotz mehrmaligem Umkristallisieren ist es nicht ausgeschlossen, daß immer noch Spuren von Verunreinigungen vorhanden waren, die bei dieser genauen Methode noch meßbare Effekte hervorrufen können. — In CCl_4 gibt Walden[1]) ebullioskopisch ∞ 42000 an, das Salz konnte von mir nicht in Tetrachlorkohlenstoff gemessen werden da es beim Gefrierpunkt praktisch unlöslich war.

[1]) Walden, Molekulargrößen (l. c.).

Die Assoziation von Di-, Tri-, Tetra-iso-amylammoniumpikrat steigt auch, wie die Messungen ergeben, in dieser Reihenfolge an. In geringer Konzentration beträgt das MG des *Di*-Salzes in Benzol das 1,4fache, während in höherer ($p = \sim 10$) schon fast das Doppelte des Theoretischen erhalten wird. — Wie Walden[1]) angibt, liegt das MG des *Tri*-Salzes in Diphenylamin und Chloroform nahe beim einfachen Wert, in Benzol ist es schon ca. zweifach. Kryoskopisch erhielt ich in Benzol das zweifache des theoretischen MG. — Beim *Tetra*-Salz steigt die Assoziation bedeutend an, denn ich fand hier kryoskopisch das 54fache des einfachen Gewichtes.

Die MG-Bestimmung von Silberperchlorat in Benzol ergab, daß das Salz auch assoziiert, denn ich erhielt den zwei- bis dreifachen Wert des theoretischen MG.

Wie verhalten sich die Pikrate nun in CCl_4? (DK = 2·18—2·25) Walden[1]) schreibt über CCl_4: „Wenn wir das auffallend geringe Lösungsvermögen des Tetrachlorkohlenstoffes binären Salzen gegenüber betrachten, und uns vergegenwärtigen, daß seine DK = 2·2 ist, also seine dissoziierende Kraft den untersten Grenzwert für flüssige Solventien erreicht, so läßt sich sagen, daß die stark assoziierten Molekeln binärer Salze in diesem Solvens sowohl schwer löslich, als auch hochpolymer sein dürfen." Auch dieser Satz ist durch die hier vorliegenden Messungen bestätigt worden. Die MG des *Di*- und *Tetra*-Salzes sind unendlich groß, denn bei den Messungen wurden keine Erniedrigungen gefunden, sie verhalten sich also wie typische Kolloide. Würde berücksichtigt werden, daß ein Ablesefehler von 0,001° Erniedrigung möglich sei, und würde dieser in Rechnung gesetzt, so würde der Minimalwert für das MG des *Di*-Salzes das ca. 47fache, und das des *Tetra*-Salzes das ca. 51fache des theoretischen MG betragen. — Beim *Tri*-Salz erhielt ich genau wie in Benzol auch hier das zweifache MG, während Walden[1]) ebullioskopisch das 3—4fache gefunden hat. Bei höheren Konzentrationen als den hier vorliegenden, würde auch hier bei mir der Wert vielleicht noch ansteigen, aber alle drei Salze sind nur bis zu den in den Tabellen angegebenen Werten beim Gefrierpunkt in Tetrachlorkohlenstoff löslich. Von Walden ist in Tetrachlorkohlenstoff nur das *Tri*-Salz gemessen worden, so daß die anderen Salze nicht verglichen werden können

[1]) Walden, Molekulargrößen (l. c.).

8. Zusammenfassung.

Es wurden MG-Bestimmungen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln durch Gefrierpunktserniedrigung ausgeführt. Die Methode von Richards wurde auf nichtwäßrige Lösungsmittel, und zwar auf Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, übertragen. Ferner wird die Arbeitsweise und Kristallerzeugung der Lösungsmittel beschrieben. Bestimmt wurden die MG von organischen Säuren, freien Halogeniden, organisch-anorganischen Komplexverbindungen und Salzen.

Lebenslauf.

Als Sohn des Grubenbeamten Wilhelm Quisbrock und seiner Ehefrau Hedwig, geb. Möller wurde ich, Wilhelm Quisbrock, am 19. Juli 1906 in Bochum-Harpen geboren. Ich besitze die Staatsangehörigkeit von Preußen, bin Arier und evangelischer Konfession. — Das Abiturienten-Examen legte ich Ostern 1927 an der Oberrealschule zu Dortmund ab. Die ersten Semester verbrachte ich in Bonn und studierte Naturwissenschaften. Ab Winter-Semester 1929 setzte ich mein Studium an der Universität zu Rostock fort und belegte als Hauptfach Chemie. Im Sommer-Semester 1931 legte ich mein Verbandsvorexamen, im Winter-Semester 1932 mein 2. chemisches Verbandsexamen ab. Nach Ablegung des 2. Teiles hatte Herr Prof. Ulich die Güte, mir das Thema für die vorliegende Arbeit zu stellen.

Am Ende der Arbeit ist es mir eine angenehme Pflicht meinem verehrten Lehrer, Prof. Ulich, meinen aufrichtigsten Dank für das rege Interesse und das Wohlwollen auszudrücken, welches er dem Fortgang meiner Arbeit entgegengebracht hat. Gleichzeitig danke ich auch an dieser Stelle Herrn Prof. Walden für das Interesse und für die Förderung meiner Arbeit.

Bövinghausen (Westf.), im Juli 1934.

Wilhelm Quisbrock.